



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa  
N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 R / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>23 OCT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0213218</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>23 OCT. 2002</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  ATOFINA DRDC / DPI - Attn : M. Henry NEEL 4-8, cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) AM 1895 HN/ef			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  COPOLYMÈRES TRANSPARENTS À BLOCS POLYAMIDES ET BLOCS POLYETHERS.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	4-8, cours Michelet	
	Code postal et ville	92 010 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80 N° de télécopie (facultatif) 01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)		henry-andre.neel@atofina.com	
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES DATE <b>23 OCT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0213218</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 210502
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		<b>NEEL</b>	
Nom		Henry	
Prénom		ATOFINA	
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	9 2 8 0 0 PUTEAUX	
	Pays		
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.65	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)		henry-andre.neel@atofina.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Henry NEEL Mandataire L. 422-5 PP 351		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO	

# COPOLYMÈRES TRANSPARENTS À BLOCS POLYAMIDES ET BLOCS POLYÉTHERS

## [Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des copolymères transparents à blocs polyamides et blocs polyéthers. Ils sont aussi appelés polyéther blocs amides (PEBA), ce sont des élastomères thermoplastiques. Ils sont appelés aussi polyamides élastomères. Ces copolymères sont utiles pour fabriquer de nombreux objets et en particulier des chaussures de sport. La transparence des copolymères de la présente invention est mesurée sur des feuilles de 2mm d'épaisseur.

15

## [L'art antérieur et le problème technique]

De nombreuses demandes de brevet décrivent des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers.

**US 4820796** décrit des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers dont les blocs polyamides sont en PA 6 (polyamide 6 ou polycaprolactame) et les blocs polyéthers en PTMG (polytetraméthylène glycol ou polyoxytetraméthylène glycol ou encore polytetrahydrofuranne) de masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  comprise entre 680 et 4040. Ils ont une transparence insuffisante.

**US 5280087** décrit des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers dont les blocs polyamides sont en PA 6 (polyamide 6 ou polycaprolactame) et les blocs polyéthers en PTMG (polytetraméthylène glycol ou polyoxytetraméthylène glycol ou encore polytetrahydrofuranne) de masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  comprise entre 1000 et 2000. Ils ont une transparence insuffisante.

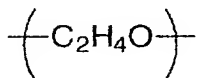
On a maintenant trouvé de nouveaux copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers tels que leurs blocs polyamides sont des copolyamides et leurs blocs polyéthers sont en PTMG de masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$

comprise entre 200 et 1000. Ces copolymères sont particulièrement transparents au sens de l'invention. Avantageusement leur dureté Shore D est supérieure ou égale à 40. Au contact de l'humidité ou de l'eau ils ont une faible reprise en eau ce qui permet de bonnes propriétés mécaniques.

- 5 L'art antérieur a déjà décrit des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers dont les blocs polyamide sont en copolyamide mais ils sont toujours associés à des blocs polyéthers hydrophiles.

La demande de brevet **JP 05 078477 A** publiée le 30 mars 1993 décrit des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des blocs en  
10 copolyamide mais les blocs polyéthers sont un mélange de PTMG et de PEG (polyéthylène glycol ou polyoxyéthylène glycol) contenant entre 30 et 99% en poids de PEG. La masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  du PTMG est comprise entre 1000 et 2000. La masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  du PEG est comprise entre 1000 et 2020. Ils sont utilisés pour rendre des résines  
15 antistatiques. Il est écrit aussi qu'ils ont d'excellentes propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau.

La demande de brevet **WO 99-33659** décrit une structure multichouche comprenant un matériau recouvert par un copolymère à blocs polyamides et blocs hydrophiles, ledit copolymère ayant une température de fusion inférieure  
20 à 135°C et de préférence comprise entre 90 et 135°C. Les blocs polyamides sont de faible masse ou sont des copolyamides. Les blocs hydrophiles du copolymère sont des polyéthers ayant au moins 50 % en poids de motifs :



- 25 La quantité de blocs polyéthers du copolymère représente 10 à 40 % en poids du copolymère. Le matériau de cette structure multicouche est du papier, du carton, un non tissé de fibres de cellulose, un non tissé à base de fibres de polyoléfine ou un tissu choisi parmi le coton, le polyamide ou le polyester.

La demande de brevet **EP 1046675** décrit des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers similaires à ceux de la structure décrite plus haut dans la structure selon WO 99-33659. Ils sont utiles comme additifs dans des polymères thermoplastiques pour les rendre antistatiques.

5

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers dans lesquels:

- 10 les blocs polyamides sont des copolyamides aliphatiques,  
les blocs polyéthers sont constitués essentiellement de PTMG de masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  comprise entre 200 et 1000,  
la dureté Shore D est supérieure ou égale à 40.

15

L'invention concerne aussi les objets fabriqués avec ces copolymères. On peut les fabriquer par injection, moulage, extrusion et en général selon les techniques de transformation de polymères thermoplastiques. Par exemple des feuilles de 0,5 à 3 mm d'épaisseur sont utiles pour faire des semelles de chaussures de sport.

20

[Description détaillée de l'invention]

**Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers en général** résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que,  
25 entre autres :

30

- 1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences

polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols.

- 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

5

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

15

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

20

On peut aussi faire réagir du polyétherdiamine, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

25

**Dans la présente invention les séquences polyamides résultent :**

a) soit de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine aliphatique et au moins un diacide carboxylique aliphatique,

30

b) soit de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de



carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone,

- c) soit de la condensation d'une diamine aliphatique avec un diacide carboxylique aliphatique et au moins un autre monomère choisi parmi les diamines aliphatiques différentes de la précédente et les diacides aliphatiques différents du précédent.

Les blocs polyamides sont obtenus en présence d'un diacide ou d'une diamine limiteur de chaîne si on veut des blocs polyamides à extrémités acides ou amines. Si les précurseurs comprennent déjà un diacide ou une diamine il suffit par exemple de l'utiliser en excès.

A titre d'exemple d'acide alpha omega amino carboxylique aliphatique on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame.

A titre d'exemple de diamines aliphatiques on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine.

A titre d'exemple de diacides aliphatiques on peut citer les acides butane-dioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98%; de préférence ils sont hydrogénés; ils sont commercialisés sous la marque "PRIPOL" par la société "UNICHEMA", ou sous la marque EMPOL par la société HENKEL).

La masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  des séquences polyamides peut être comprise entre 500 et 10000 et de préférence entre 500 et 4500. S'agissant des blocs polyamide de type b) les proportions en poids des monomères peuvent être telles que l'un représente 50 à 75% de l'ensemble des monomères du bloc polyamide.

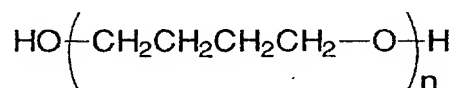
A titre d'exemple de blocs polyamides on peut citer :

Les blocs 6 / 11 / 12 qui résultent de la condensation du caprolactame, de l'acide amino-11-undécanoïque et du lauryllactame. Les proportions en poids

pouvant être respectivement 10 à 20 / 20 à 40 / 50 à 80. La masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  de ces blocs polyamide peut être comprise entre 500 et 4200.

On peut encore citer les blocs 6 / 12 qui résultent de la condensation du caprolactame et du lauryllactame. Les proportions en poids peuvent être de 18 à 45% de caprolactame pour respectivement 55 à 82% de lauryllactame. La masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  de ces blocs polyamide peut être comprise entre 1000 et 3000.

**Les blocs polyéthers** peuvent représenter 5 à 85 % en poids du copolymère à blocs polyamides et polyéthers. Les blocs polyéthers sont constitués de motifs tétrahydrofurane qui conduit aux enchaînements polytétraméthylène glycol aussi appelé PTMG qu'on peut représenter par la formule :



On ne sortirait pas du cadre de l'invention si les blocs polyéthers contenaient de faibles proportions d'autres oxydes d'alkylènes pourvu que les propriétés du copolymère de l'invention soient conservées. On entend par faibles proportions une proportion en poids de l'ordre de 5% au plus. De même le copolymère de l'invention peut contenir d'autres polyéthers que le PTMG pourvu que les propriétés du copolymère de l'invention soient conservées. On entend par faibles proportions une proportion en poids de l'ordre de 5% au plus.

La quantité de blocs polyéthers dans ces copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers est avantageusement de 10 à 70% en poids du copolymère et de préférence de 35 à 60%.

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Par simplification on conserve

l'appellation de bloc PTMG pour les blocs polyéthers provenant du polytetraméthylèneglycol (polyétherdiol) dont on a remplacé les extrémités OH par des fonctions NH<sub>2</sub> puis qu'on a condensé avec les blocs polyamides. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

La masse  $\overline{Mn}$  des séquences polyéthers est comprise avantageusement entre 300 et 700.

**S'agissant de la dureté shore D**, elle est comprise entre 40 et 70.

On peut aussi caractériser les copolymères de l'invention par leur viscosité intrinsèque. Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 250° C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml.

**S'agissant de leur préparation** les copolymères de l'invention peuvent être préparés par tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les blocs polyéthers. En pratique, on utilise essentiellement deux procédés l'un dit en 2 étapes, l'autre en une étape. Dans le procédé en deux étapes on fabrique d'abord les blocs polyamides puis dans une deuxième étape on accroche les blocs polyamides et les blocs polyéthers. Dans le procédé en une étape on mélange les précurseurs de polyamide, le limiteur de chaînes et le polyéther; on obtient alors un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère. Que ce soit en une ou deux étapes il est avantageux d'opérer en présence d'un catalyseur. On peut utiliser les catalyseurs décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920. Dans le procédé en une étape on fabrique aussi des blocs polyamide, c'est pourquoi on a écrit au début de ce paragraphe que les copolymères de l'invention pouvaient être préparés par tout

moyen d'accrocher les blocs polyamides et les blocs polyéthers. Des procédés de préparation de ces copolymères sont aussi décrits dans la demande de brevet WO 99-33659 et la demande de brevet EP 1046675.

**On décrit maintenant en détail les procédés de préparation dans  
5 les quels les blocs polyamides sont à extrémités carboxyliques et le polyéther est un polyétherdiol.**

Le procédé en 2 étapes consiste d'abord à préparer les blocs polyamides à extrémités carboxyliques par condensation des précurseurs de polyamide en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne puis dans  
10 une deuxième étape à ajouter le polyéther et un catalyseur. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames ou des acides alpha oméga aminocarboxyliques, on ajoute un diacide carboxylique. Si les précurseurs comprennent déjà un diacide carboxylique on l'utilise en excédent par rapport à la stoechiométrie des diamines. La réaction se fait habituellement entre 180 et  
15 300°C, de préférence 200 à 290°C la pression dans le réacteur s'établit entre 5 et 30 bars, on la maintient environ 2 à 3 heures. On réduit lentement la pression en mettant le réacteur à l'atmosphère puis on distille l'eau excédentaire par exemple une heure ou deux.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé on  
20 ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur. Selon une forme avantageuse on ajoute d'abord le polyéther, la réaction des extrémités OH du polyéther et des extrémités COOH du polyamide commence avec formations de liaison ester et élimination d'eau ; On élimine le plus possible l'eau du milieu réactionnel par  
25 distillation puis on introduit le catalyseur pour achever la liaison des blocs polyamides et des blocs polyéthers. Cette deuxième étape s'effectue sous agitation de préférence sous un vide d'au moins 6 mm Hg (800 Pa) à une température telle que les réactifs et les copolymères obtenus soient à l'état fondu. A titre d'exemple cette température peut être comprise entre 100 et  
30 400°C et le plus souvent 200 et 300°C. La réaction est suivie par la mesure du couple de torsion exercée par le polymère fondu sur l'agitateur ou par la mesure de la puissance électrique consommée par l'agitateur. La fin de la

réaction est déterminée par la valeur du couple ou de la puissance cible. Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de faciliter la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification. Le catalyseur est avantageusement un dérivé d'un métal (M) choisi dans le groupe formé par le  
 5 titane, le zirconium et l' hafnium.

A titre d'exemple de dérivé on peut citer les tétraalcoxydes qui répondent à la formule générale  $M(OR)_4$ , dans laquelle M représente le titane, le zirconium ou l' hafnium et les R, identiques ou différents, désignent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 24 atomes de carbone.

10 Les radicaux alcoyles en  $C_1$  à  $C_{24}$  parmi lesquels sont choisis les radicaux R des tétraalcoxydes utilisés comme catalyseurs dans le procédé suivant l'invention sont par exemple tels que méthyle, éthyle, propyl, isopropyl, butyle, éthylhexyl, décyl, dodécyl, hexadodécyl. Les catalyseurs préférés sont les tétraalcoxydes pour lesquels les radicaux R, identiques ou différents, sont  
 15 des radicaux alcoyles en  $C_1$  à  $C_8$ . Des exemples de tels catalyseurs sont notamment  $Zr(OC_2H_5)_4$ ,  $Zr(O\text{-}isoC_3H_7)_4$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$ ,  $Zr(OC_5H_{11})_4$ ,  $Zr(OC_6H_{13})_4$ ,  $Hf(OC_2H_5)_4$ ,  $Hf(OC_4H_9)_4$ ,  $Hf(O\text{-}isoC_3H_7)_4$ .

Le catalyseur utilisé dans ce procédé suivant l'invention peut consister uniquement en un ou plusieurs des tétraalcoxydes de formule  $M(OR)_4$  définis  
 20 précédemment. Il peut encore être formé par l'association d'un ou plusieurs de ces tétraalcoxydes avec un ou plusieurs alcoolates alcalins ou alcalino-terreux de formule  $(R_1O)_pY$  dans laquelle  $R_1$  désigne un reste hydrocarboné, avantageusement un reste alcoyle en  $C_1$  à  $C_{24}$ , et de préférence en  $C_1$  à  $C_8$ , Y représente un métal alcalin ou alcalino-terreux et p est la valence de Y. Les  
 25 quantités d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux et de tétraalcoxydes de zirconium ou d' hafnium que l'on associe pour constituer le catalyseur mixte peuvent varier dans de larges limites. On préfère toutefois utiliser des quantités d'alcoolate et de tétraalcoxydes telles que la proportion molaire d'alcoolate soit sensiblement égale à la proportion molaire de tétraalcoxyde.

30 La proportion pondérale de catalyseur, c'est-à-dire du ou des tétraalcoxydes lorsque le catalyseur ne renferme pas d'alcoolate alcalin ou

alcalino-terreux ou bien de l'ensemble du ou des tétraalcoxydes et du ou des alcoolates alcalins ou alcalino-terreux lorsque le catalyseur est formé par l'association de ces deux types de composés, varie avantageusement de 0,01 à 5 % du poids du mélange du polyamide dicarboxylique avec le polyoxyalcoylène glycol, et se situe de préférence entre 0,05 et 2 % de ce poids.

A titre d'exemple d'autres dérivés, on peut citer aussi les sels du métal (M) en particulier les sels de (M) et d'un acide organique et les sels complexes entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique. Avantageusement l'acide organique peut être l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide lauryque, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide cyclohexane carboxylique, l'acide phénylacétique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide phtalique et l'acide crotonique. Les acides acétique et propionique sont particulièrement préférés. Avantageusement M est le zirconium. Ces sels peuvent s'appeler sels de zirconyle. La demanderesse sans être liée par cette explication pense que ces sels de zirconium et d'un acide organique ou les sels complexes cités plus haut libèrent  $ZrO^{++}$  au cours du procédé. On utilise le produit vendu sous le nom d'acétate de zirconyle. La quantité à utiliser est la même que pour les dérivés  $M(OR)_4$ .

Ce procédé et ces catalyseurs sont décrits dans les brevets US 4,332,920, US 4,230,838, US 4,331,786, US 4,252,920, JP 07145368A, JP 06287547A, et EP 613919.

S'agissant du procédé en une étape on mélange tous les réactifs utilisés dans le procédé en deux étapes c'est-à-dire les précurseurs de polyamide, le diacide carboxylique limiteur de chaîne, le polyéther et le catalyseur. Il s'agit des mêmes réactifs et du même catalyseur que dans le procédé en deux étapes décrit plus haut. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames il est avantageux d'ajouter un peu d'eau.

Le copolymère a essentiellement les mêmes blocs polyéthers, les mêmes blocs polyamides, mais aussi une faible partie des différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

5 On ferme et on chauffe le réacteur sous agitation comme dans la première étape du procédé en deux étapes décrit plus haut. La pression s'établit entre 5 et 30 bars. Quand elle n'évolue plus, on met le réacteur sous pression réduite tout en maintenant une agitation vigoureuse des réactifs fondus. La réaction est suivie comme précédemment pour le procédé en deux  
10 étapes.

Le catalyseur utilisé dans le procédé en une étape est de préférence un sel du métal (M) et d'un acide organique ou un sel complexe entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique.

15

On peut ajouter dans les copolymères de l'invention des colorants, des pigments, des charges, des anti UV, des antioxydants.

#### [Exemples]

20

#### Exemple 1

Synthèse d'un 6 / 11 / 12 – PTMG où la séquence PA est de  $4000 \text{ g.mol}^{-1}$  et de composition 6 / 11 / 12 : 10 / 30 / 60 et où le polyéther est le PTMG de  $\overline{Mn}$  650.

25

Les monomères suivants sont introduits dans un autoclave équipé d'un agitateur : 2.49 kg de Lactame 6, 7.5 kg d' amino 11, 15 kg de Lactame 12 et 0.96 kg d'acide adipique. Le mélange ainsi formé est mis sous atmosphère inerte et chauffé jusqu'à ce que la température atteigne  $280^\circ\text{C}$  et 25.5 bars de pression. Après un maintien de 3h, on effectue ensuite une opération de  
30 détente de 2h pour revenir à la pression atmosphérique. Le polytétraméthylène glycol de masse  $650 \text{ g.mol}^{-1}$  (4 kg) et  $\text{Zr}(\text{OBU})_4$  (30 g) sont ensuite ajoutés dans le réacteur pour terminer la polymérisation à  $240^\circ\text{C}$  sous pression absolue de 8

mbars (soit 800 Pa). Le produit final a une viscosité inhérente de 1.5 dl/g et un MFI (235 °C / 2.16 kg) de 6.15 g/10 mn. Le moulage par injection de plaques 100\*100\*2 mm confirme la transparence du produit avec une transmission à 460 nm de 68 %, à 560 nm de 78 % et à 700 nm de 85 %, ainsi qu'une opacité d'environ 13 %.

### Exemple 2

Synthèse d'un 6 / 12 – PTMG où la séquence PA est de 1300 g.mol<sup>-1</sup> et de composition 6 / 12 : 20 / 80 et où le polyéther est le PTMG de  $\overline{Mn}$  650.

Les monomères suivants sont introduits dans un autoclave équipé d'un agitateur : 3.60 kg de Lactame 6, 14.40 kg de Lactame 12 et 2.32 kg d'acide adipique. Le mélange ainsi formé est mis sous atmosphère inerte et chauffé jusqu'à ce que la température atteigne 280 °C et 22 bars de pression. Après un maintien de 3h, on effectue ensuite une opération de détente de 2h pour revenir à la pression atmosphérique. Le polytétraméthylène glycol de masse 650 g.mol<sup>-1</sup> (9.8 kg) et Zr(OBu)<sub>4</sub> (60 g) sont ensuite ajoutés dans le réacteur pour terminer la polymérisation à 240 °C sous pression absolue de 13 mbars (1300 Pa). Le produit final a une viscosité inhérente de 1.5 dl/g et un MFI (235 °C / 1 kg) de 10.5 g/10mn. Le moulage par injection de plaques 100\*100\*2 mm confirme la transparence du produit avec une transmission à 460 nm de 66 %, à 560 nm de 77 % et à 700 nm de 84 %, ainsi qu'une opacité d'environ 12 %.



## REVENDEICATIONS

- 1 Copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers dans lesquels:
- 5 les blocs polyamides sont des copolyamides aliphatiques, les blocs polyéthers sont constitués essentiellement de PTMG de masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  comprise entre 200 et 1000, la dureté Shore D est supérieure ou égale à 40.
- 10 2 Copolymères selon la revendication 1 dans lesquels les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine aliphatique et au moins un diacide carboxylique aliphatique.
- 15 3 Copolymères selon la revendication 1 dans lesquels les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone.
- 20 4 Copolymères selon la revendication 1 dans lesquels les blocs polyamides résultent de la condensation d'une diamine aliphatique avec un diacide carboxylique aliphatique et au moins un autre monomère choisi parmi les diamines aliphatiques différentes de la précédente et les diacides
- 25 aliphatiques différents du précédent.
- 5 Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  des séquences polyamides est comprise entre 500 et 10000.

6 Copolymères selon la revendication 5 dans lesquels la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  des séquences polyamides est comprise entre 500 et 4500.

5 7 Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels la masse  $\overline{Mn}$  des séquences polyéthers est comprise avantageusement entre 300 et 700.

8 Copolymères selon l'une quelconque des revendications  
10 précédentes dans lesquels la dureté Shore D est comprise entre 40 et 70.

9 Objets fabriqués avec les copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1./1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		HN/ef - AM 1895	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0213218	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
COPOLYMERES TRANSPARENTS A BLOCS POLYAMIDES ET BLOCS POLYETHERS.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
ATOFINA 4-8, cours Michelet F-92800 PUTEAUX FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MALLET	
Prénoms		Frédéric	
Adresse	Rue	77, rue J. Lecanuet	
	Code postal et ville	76000	ROUEN
Société d'appartenance (facultatif)		ATOFINA	
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Henry NEEL, Le mercredi 23 octobre 2002. mandataire L.422-5 PP 351			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**